

Exhibit no. D1
of the letter / report / expert
opinion / plaint / defense

dated Dec. 22, 2006

HOFFMANN · EITLE
Patent- und Rechtsanwälte
81925 München, Arabellastr. 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221562

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/16	C E T		C 0 8 J 9/16	C E T
B 2 9 B 9/06			B 2 9 B 9/06	
C 0 8 J 9/14	C E T		C 0 8 J 9/14	C E T
9/22	C E T		9/22	C E T

// B 2 9 K 25:00

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-29258

(22) 出願日 平成8年(1996)2月16日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 竹中 秀徳

千葉県千葉市花見川区朝日ヶ町3273番地に
れの木台2-21-101

(72) 発明者 森本 文彦

千葉県千葉市若葉区桜木町445番地の1モ
アクレストモアクレスト千葉A-703

(72) 発明者 松尾 憲作

千葉県千葉市中央区仁戸名町324-45

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 生産性に優れる溶融押出カット法において、
真球状の発泡性樹脂粒子を得る。

【解決手段】 ポリスチレンに代表される熱可塑性樹脂
と発泡剤とを押出機内で溶融混練した後、ダイスより加
熱加圧された液中に吐出し、即時切断して顆粒化し、次
いで分散剤又は界面活性剤の存在下に加熱処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂(A)と、発泡剤(B)とを熔融混練し(工程1)、これをダイヘッドの押出孔から、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)との熔融混練物が発泡しない温度圧力に加熱加圧された加熱加圧液中に吐出して、即時切断し(工程2)、得られた樹脂粒子を加圧下で、かつ、分散剤及び／又は界面活性剤の存在下に、更に加熱(工程3)した後、冷却、除圧して取り出す(工程4)ことを特徴とする発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】 押出機と、該押出機のダイヘッドから吐出する樹脂を粒子状に切断し得る様に配設されたカッターを有し、かつ、加熱加圧液が充填する耐圧容器と、加熱冷却ジャケットが取り付けられた貯蔵容器とから構成されており、かつ、耐圧容器と貯蔵容器との間を前記加熱加圧液が循環し得る様に配管が設置された装置を用い、熱可塑性樹脂(A)と、発泡剤(B)とを前記押出機に導入して熔融混練し(工程1)、次いでこれをダイヘッドの押出孔から、加熱加圧液が充填された耐圧容器内に吐出され、該容器内で切断されて樹脂粒子(工程2)とし、次いで、前記加熱加圧液を配管を経由して耐圧容器と貯蔵容器との間を循環させながら、樹脂粒子を加熱冷却ジャケットが取り付けられた貯蔵容器へ移送し、次いで、該貯蔵容器内において、分散剤及び／又は界面活性剤の存在下、得られた粒子を更に加熱し(工程3)、次いで、常圧で発泡しない温度まで冷却し、圧力を常圧に戻した後粒子を取り出す(工程4)請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 工程3において、貯蔵容器に樹脂粒子を移送させた後、該貯蔵容器内に分散剤又は界面活性剤を導入し、次いで加熱する請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 工程2における加熱加圧液が、 $2\sim 20\text{ K g / c m}^2$ に加熱されたものである請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項5】 工程2における加熱加圧液が、 $40\sim 100^\circ\text{C}$ に加熱されたものである請求項1、2、3又は4記載の製造方法。

【請求項6】 工程3において、 $90\sim 130^\circ\text{C}$ まで昇温し、そのまま保持して球状化処理する請求項1～5の何れか1つに記載の製造方法。

【請求項7】 工程3における加熱並びに保持を、 $2\sim 30\text{ K g / c m}^2$ の圧力条件下で行う請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 工程1における熱可塑性樹脂(A)と、発泡剤(B)との熔融混練を、 $130\sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で行う請求項1～7の何れか1つに記載の製造方法。

【請求項9】 工程4における冷却を、工程3における貯蔵容器内の加熱加圧液の温度から発泡性熱可塑性樹脂粒子が常圧で発泡しない温度以下で、且つ 40°C 以下の

温度まで行う請求項1～8の何れか1つに記載の製造方法。

【請求項10】 熱可塑性樹脂(A)が芳香族ビニル系樹脂である請求項1～9の何れか1つに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種々の包装容器、緩衝材、断熱材等の用途において有用な発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱可塑性樹脂の発泡成形品を得る方法としては、例えば、懸濁重合によって得られる熱可塑性樹脂粒子に易揮発性発泡剤を $1\sim 20$ 重量%含浸させて発泡性熱可塑性樹脂粒子とし、かかる発泡性熱可塑性樹脂粒子を水蒸気等により軟化点以上に加熱して予備発泡粒子とした後、この予備発泡粒子を小さな孔やスリットから水蒸気等で内部を加熱できる閉鎖型金型に充填し、水蒸気等で加熱して、該予備発泡粒子同士を互いに熔融融着させて、上記密閉型金型通りの多泡性熱可塑性成形体(以下、発泡成形体と称す)とする方法が一般的に行われている。ところが、この型内発泡成形に供する発泡性樹脂粒子を作る懸濁重合法では粒径の均一なものが得られず、篩い分けによる粒度調整が不可欠であり、また水中での分散安定性を阻害する添加剤を用いる製品の製造は制約が多く極めて困難であるという課題がある他、この方法では発泡成形体や品質規格に達しない発泡性熱可塑性樹脂粒子等の回収品の製品への再生が不可能である課題もあった。

【0003】そこで、上記懸濁重合による熱可塑性樹脂粒子に代わるものとして、例えば、熱可塑性樹脂と発泡剤とを押出機内で熔融混練し、発泡防止のため、加圧、加熱された液中に吐出し、液中カットする所謂熔融押出カット法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この方法は原料樹脂から一挙に発泡性樹脂粒子が製造出来るばかりでなく、連続生産も可能となって生産性に著しく優れるものであるが、粒子の形成がカッティング刃による機械的切断によっているためにカッティングの跡が残ったり、不均一な吐出やダイスウェルによる膨れ等が原因となって真球状の粒子とならないという課題がある。このような粒子を発泡させると、変形度合いは更に拡大され、最終的にはこの粒子を用いた発泡成形品の表面は平滑性が低下して外観が悪くなるばかりでなく、引いては表面間隙の発生が原因で強度低下や氷水に漬けたまま輸送される鮮魚用の容器の場合には、水漏れが発生したりするという課題があった。

【0005】本発明が解決しようとする課題は、生産性が良好な熔融押出カット法において、表面平滑性や融着

性等の品質特性に優れた発泡成形体が得られる真球状の発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂に発泡剤を熔融混練後、発泡しない温度、圧力下の加熱加圧液中に吐出して、即時切断し、得られた樹脂粒子を加圧下で、しかも樹脂粒子の凝集を阻止する分散剤及び又は界面活性剤を含有する加熱加圧液中で更に加熱した後、冷却、除圧して取り出せば、均一な予備発泡粒子及び表面平滑性や融着性等の品質特性に優れた発泡成形体が得られる事を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、熱可塑性樹脂(A)と、発泡剤(B)とを熔融混練し(工程1)、これをダイヘッドの押出孔から、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)との熔融混練物が発泡しない温度圧力に加熱加圧された加熱加圧液中に吐出して、即時切断し(工程2)、得られた樹脂粒子を加圧下で、かつ、分散剤及び/又は界面活性剤の存在下に更に加熱(工程3)した後、冷却、除圧して取り出す(工程4)ことを特徴とする発泡性熱可塑性樹脂粒子の製造方法に関する。

【0008】本発明で用いる熱可塑性樹脂(A)としては、特に制限はなく、発泡剤により発泡可能な樹脂であればよく、例えばポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体(耐衝撃性ポリスチレン)、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、AS樹脂、ABS樹脂等の芳香族ビニル系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体等のアクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、等のポリエステル系樹脂、ポリプロラクタム、ヘキサメチレンアジポアミド樹脂等のアミド系樹脂、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル等の単独あるいは混合物が挙げられ、中でも芳香族ビニル系樹脂、オレフィン系樹脂が好ましく、特に芳香族ビニル系樹脂が好ましい。

【0009】本発明で用いる発泡剤(B)としては、例えば脂肪族炭化水素系発泡剤、ハロゲン化炭化水素系発泡剤等が挙げられ、通常大気圧下での沸点が95℃以下のものが好ましい。

【0010】上記脂肪族炭化水素系発泡剤としては、例えばエタン、プロパン、プロピレン、ノルマルブタン、イソブタン、イソブチレン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル等が挙げられ、またハロゲ

ン化炭化水素系発泡剤としては、例えば塩化メチル、塩化エチル、ジクロロエタン、クロロフォルム、フルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、フルオロクロロメタン、フルオロクロロエタン、ジクロロジフルオロメタン等の単独あるいは混合物が挙げられる。なかでも炭素原子数3~6の脂肪族炭化水素、特にノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタンが適度な沸点を有し発泡性に優れ、また、微分散性にも優れる点から好ましい。

【0011】発泡剤(B)の使用量は、特に限定されるものではないが、通常、熱可塑性樹脂100重量部に対して、20重量部以下であり、なかでも粒子の凝集が無く、均一なセル径が得られ易い点で2~10重量部であることが好ましい。

【0012】尚、上記発泡剤(B)のうち、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン又はシクロヘキサン等を単独あるいは併用で使用する場合、発泡剤含浸時に熱可塑性樹脂粒子を溶解する有機溶剤、所謂発泡助剤を併用するのが好ましい。かかる発泡助剤の例としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレンジクロライド、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類などの公用慣用の溶剤を挙げる事が出来る。

【0013】中でも、熱可塑性樹脂粒子(A)及び発泡剤(B)との相溶性に優れ、発泡剤を効率よく熱可塑性樹脂粒子中に取り入れる事が出来る点からトルエン及びエチルベンゼンが好ましい。

【0014】この様な発泡助剤の使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、通常0.1~2重量%の範囲が好ましい。

【0015】本発明の製造方法は、上記の各成分を原料成分とし、以下の各工程を経て目的とする発泡性熱可塑性樹脂粒子を製造するものである。即ち、

1. 熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)を熔融混練し、(工程1)
2. 熔融混練の先端に取り付けられたダイヘッドの押出孔から、加熱加圧液中に押出した後、切断して粒子とし、(工程2)
3. 工程2で切断された粒子と分散剤及び又は界面活性剤を含んだ加熱加圧液を加圧下更に加熱して、樹脂粒子を球状とし、(工程3)
4. 冷却、除圧後、発泡性樹脂粒子を取り出す、(工程4)

以上の工程1~工程4を経ることにより目的とする発泡性熱可塑性樹脂粒子が得られる。

【0016】更に具体的には、押出機と、該押出機のダイヘッドから吐出する樹脂を粒子状に切断し得る様に配

設されたカッターを有し、かつ、加熱加圧液が充填する耐圧容器と、加熱冷却ジャケットが取り付けられた貯蔵容器とから構成されており、かつ、耐圧容器と貯蔵容器との間を前記加熱加圧液が循環し得る様に配管が設置された装置を用い、

1. 熱可塑性樹脂(A)と、発泡剤(B)とを押出機に導入して熔融混練し、(工程1)

2. 次いでこれをダイヘッドの押出孔から、加熱加圧液が充填された耐圧容器内に吐出され、該容器内で切断されて樹脂粒子とし、(工程2)

3. 前記加熱加圧液を配管を経由して耐圧容器と貯蔵容器との間を循環させながら、樹脂粒子を加熱冷却ジャケットが取り付けられた貯蔵容器へ移送し、次いで、該貯蔵容器内において、分散剤及び/又は界面活性剤の存在下、得られた粒子を更に加熱し、(工程3)

4. 次いで、常圧で発泡しない温度まで冷却し、圧力を常圧に戻した後粒子を取り出す、(工程4)

以上の工程1～工程4を経る方法が、目的とする発泡性熱可塑性樹脂粒子を連続的に製造することが可能となり、生産性が著しく向上することから好ましい。

【0017】以下に、各工程について詳述する。工程1においては、熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)を熔融混練する方法としては、例えば熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)を押出機を用いて、(A)の熔融温度以上で熔融混練する方法が挙げられる。押出機としては、通常は単軸押出機、二軸押出機、タンデム型押出機等の押出機が用いられる。そのほかの押出機としては、スタティックミキサーも用いることが出来る。例えば、スタティックミキサーを用いる例としては、連続的に塊状又は溶液重合法で得られる熔融化された熱可塑性樹脂を、重合終了後脱揮槽内で未反応の単量体や溶媒を除去し、ギアポンプを経て付設されるスタティックミキサーで各種添加剤と共に発泡剤を混合して熔融混練する方法が挙げられる。

【0018】また、発泡剤の導入時期は特に限定されないが、熱可塑性樹脂が半熔融ないし熔融しているところ、例えば押出機の途中部分から、或いはスタティックミキサーを用いる場合にはその入口部分から圧入すると好ましい。熔融混練の温度は、熱可塑性樹脂(A)が熔融するような温度であればよく、特に制限されないが、発泡剤(B)がより均一混合される点から130～300℃の温度範囲が好ましい。

【0019】次いで、工程2として熱可塑性樹脂(A)と発泡剤(B)との熔融混練物は、熔融混練機の先端に取り付けられたダイヘッドの押出孔から、加熱加圧液中に吐出した後、切断して粒子とされる。ここで用いられるダイヘッドとしては、特に限定されないが、例えば直径0.3～3mm、好ましくは0.5～1.5mmの押出孔を有するものが挙げられる。また、押出した後切断する切断装置は、特に限定されないが、例えばカッター

を内部に有し、内部に充填される加熱加圧液を配管を経由して貯蔵容器と循環し得る導入口および排水口を有する耐圧容器(以後「カッティングボックス」と称する)から構成され、ダイヘッドから押し出された発泡剤含有熱可塑性樹脂を直ちにカッターで切断し得るようにダイヘッドに固定されたものが挙げられる。

【0020】加熱加圧液としては、上記粒子の発泡を防止できる圧力以上に加圧可能なものであればよく、特に限定されないが例えば水、グリコール、エチレングリコール、水とエチレングリコールの混合物等が挙げられる。なかでも加熱加圧液の温度コントロールが容易であり、また、該樹脂に対してより非溶性である点から加熱加圧された水が好ましい。

【0021】ここで用いる加熱加圧液の温度条件は特に限定されず、ダイスから熔融樹脂を押し出可能な程度に加熱され、また、カッティングにより顆粒化可能温度範囲であればよく、具体的には40～100℃の範囲が好ましい。より具体的には、例えば、熱可塑性樹脂(A)がスチレン系樹脂であって、発泡剤(B)がブタン(ノルマルブタンの各種異性体を含む)、若しくはペンタン(ノルマルペンタンの各種異性体を含む)の場合、加熱加圧液中で粒子化する温度は50～85℃の範囲が好ましい。

【0022】また、加熱加圧液の圧力条件は、特に限定されず、上述したカッティングボックス内の液温において発泡性熱可塑性樹脂粒子が発泡しない圧力、即ち、通常加熱加圧液の温度における発泡剤の飽和蒸気圧以上の圧力であればよいが、具体的には、カッティングボックスに加熱加圧液を満たした場合で、2～20Kg/cm²であることが好ましい。

【0023】工程3は、工程2で得られた熱可塑性樹脂粒子を真球状に球状化する為の工程であり、この際、切断されて得られた樹脂粒子は配管中か、又は、貯蔵容器内で攪拌しながら加熱が行われるが、形状の均一性の点から貯蔵容器内に移送後に加熱処理することが好ましい。また、工程3の加熱加圧液の加熱処理においては、既述の通り、粒子の凝集を阻止するために分散剤及び又は界面活性剤が用いられ、これは工程2におけるカッティングボックス内に予め存在させておいてもよいが、後処理の容易さ、及び、生産性の点から工程2で得られた樹脂粒子を貯蔵容器へ移送した後に分散剤及び又は界面活性剤を圧入添加し、次いで加熱することが好ましい。

【0024】ここで分散剤としては、特に限定されるものではないが、例えば有機化合物として、部分鹼化ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸の塩、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルローズ、メチルセルローズ等が挙げられ、無機化合物としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の燐酸塩、炭酸塩、硫酸塩や酸化マグネシウム、あるいはベントナイト等が挙げられ

る。これらに対して以下の界面活性剤を併用することが一般的であるが、凝集が生じなければ添加しなくとも良い。

【0025】また、ここで界面活性剤とは、特に限定されるものではないが、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C6～C12の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムあるいはラウリン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0026】工程3における加熱加圧液中の樹脂粒子の凝集を阻止し、分散を安定化させるものとして、pH調節剤や電解質化合物等も使用でき、例えば、苛性ソーダ、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等が挙げられる。これらは上記した分散剤と併用する事が出来る。

【0027】工程3において樹脂粒子を含む加熱加圧液は、分散剤及び又は界面活性剤が添加された状態で更に加熱されるが、温度条件は発泡剤や各種添加剤を含んだ樹脂の軟化温度及び溶解粘度により適宜最適な値を決められればよい。球状化を完全にするとともに処理時間を短くするためにはより高い温度が望ましいが、適性を越えた高い温度での処理は粒子の凝集を招き易くなる。この様な諸々の効果及び制約を勘案した場合、90～130℃の範囲が好ましい。また、加熱加圧液の液圧力条件は球状化処理中に発泡性熱可塑性樹脂粒子が発泡しない圧力であればよいが、例えば2～30kg/cm²であることが好ましい。この様な条件下に球状化処理に要する昇温後温度を保持する時間は、発泡性樹脂粒子の軟化温度、加熱加圧液の温度そして攪拌の影響により変化するが、昇温後5～300分間であることが好ましい。

【0028】上記の工程2及び工程3における樹脂粒子と加熱加圧液との存在比は特に制限されるものではないが、工程2においては、加熱加圧液は発泡性樹脂粒子に対して過剰量、具体的には、発泡性樹脂粒子/加熱加圧液(重量比)=1/50～1/300の範囲が、粒子の凝集阻止及び配管内を移送する時の安定性の点で好ましく、一方、工程3においては、貯蔵容器に移行する前に樹脂粒子と液とを分離して、例えば、発泡性樹脂粒子/加熱加圧液=1/1～1/3(重量比)の範囲に樹脂粒子の濃度を高めることが、分散剤を含んだ廃液の処理やスラリー(樹脂粒子と加熱加圧液の混合物)の昇温冷却速度の点で好ましい。そして分離された残りの加熱加圧液は、カッティングボックスに戻して循環使用することが、連続生産を可能にする点から生産効率上好ましい。

【0029】続いて、工程4では、工程3での処理が終了した発泡性熱可塑性樹脂粒子を含む加熱加圧液を系より切り離し、バッチか又は連続的に、常圧で発泡しなくなる温度まで、加圧下で冷却される。この「常圧で発泡しなくなる温度」としては特に制限されないが、30℃が一つの目安となる。冷却が終了した後、系内の圧力を常圧に戻し、発泡性熱可塑性樹脂粒子を系外に取り出して、一連の製造操作が完了する。ここでも発泡性樹脂

粒子と分離された液は再度カッティングボックスへと循環して再使用する事が好ましい。

【0030】以上詳述した本発明の製造方法において、その一連の製造工程の一例を第1図に示す工程図を基に説明する。連結管5で結ばれた二台よりなるタンデム型押出機の内、第1番目の押出機2のホッパー1に熱可塑性樹脂成分を供給し、スクリーにより溶解した頃を見計らい3及び4のラインより発泡剤がポンプにより圧入され、混練性の良好な構造のスクリーで十分に溶解混練される(工程1)、次いで、発泡剤が混練された溶解樹脂は連結管5を通り第2番目の押出機6に移動し発泡剤の混練を継続しながら最適な温度に冷却され多数の細孔を有するダイヘッド7より吐出される。

【0031】吐出された樹脂は、ダイヘッド7と密着されたカッティングボックス9内で高速回転するカッターブレード8により切断され球形の粒子にされた後、加熱加圧液の過剰なスラリー状で(樹脂粒子/液=1/50～300)攪拌機17(または19)、および温度制御のためのジャケットが装着された第1貯蔵容器16(または第2貯蔵容器18)に移送される。

【0032】この第1貯蔵容器16(または第2貯蔵容器18)の底部にはフィルター20(または21)が装着されており樹脂粒子と加熱加圧液がここで分離される(工程2)。発泡剤を含有した樹脂粒子は貯蔵容器16(または18)に溜められる。

【0033】一方、分離された加熱加圧液はバルブ22(または23)を通り、貯蔵容器16(または18)内のフィルター20(または21)を通過した微小樹脂粒子をフィルター27で更に除去された後、常圧循環容器28に入り常圧に戻される。この常圧の液はポンプ32により送られ、熱交換器31を通過した加熱液により温度制御され、また加圧ポンプ29により加圧されて再びカッティングボックス9に供給され循環使用される。加熱加圧液は加圧ポンプ29だけでなく圧力調整用液戻しバルブ・ライン30により圧力の微調整を行う。

【0034】また、貯蔵容器16(または18)に貯蔵された樹脂粒子はバルブ10及びバルブ22を閉じて[その際、圧力調整用バルブ12(または14)は開放して圧力を保持する。]、循環される加熱加圧液から分離された後、分散剤又は界面活性剤を圧入し設定された温度に昇温後、所定時間保持され球状化処理が施される。処理後、ジャケット内に通された温水、冷却水、またはチラー水により徐冷される。

【0035】次に、発泡剤を含有した樹脂粒子が常圧で発泡しない温度まで冷却された時点で圧力抜きバルブ13(または15)を開け[この際、バルブ12(または14)は閉じる]圧力容器内の圧力を常圧に戻した後、所定の温度に設定させ熟成工程にはいる。

【0036】常圧下、所定の温度及び時間の熟成処理が終了してから発泡性樹脂粒子排出バルブ24(または2

5)を開け樹脂粒子と液の混合物をサンプル取り出し容器26に排出させる。[空になった压力容器16(または18)は温水が満たされ、所定の圧力に加圧されて待機状態に入る。]次いで、乾燥して目的とする発泡性熱可塑性樹脂粒子が得られる。

【0037】この様にして得られる真球状の発泡性熱可塑性樹脂粒子は、樹脂粒子表面に予備発泡時におけるブロッキング防止剤等の公知の各種改質剤、成形時における成形サイクル向上剤、帯電防止剤等の公知の各種改質剤を塗布させても良い。

【0038】本発明で得られる真球状の発泡性熱可塑性樹脂粒子から成形体を得るまでの工程は、通常行われている方法でよく、特に限定されるものではないが、例えば、予め85〜110℃の水蒸気を当てて、嵩倍率5〜100倍に加熱発泡し予備発泡粒子とし、該予備発泡粒子を大気に曝し、空気を粒子内に浸透させ、且つ粒子に付着した水分を除去し、次いでこの熱成工程を経た予備発泡粒子を小さな孔やスリットが設けられている閉鎖金型の型内に充填し、更に水蒸気で加熱再発泡することにより、個々の粒子を融着一体化した成形体とする方法を挙げることが出来る。この様にして得られた発泡性熱可塑性樹脂成形体は、良好な成形外観を有し、製品強度に優れるとともに、しかも原材料である発泡性熱可塑性樹脂粒子を、効率よく経済的にも有利に製造出来るという効果を奏する。

【0039】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0040】実施例1

ポリスチレン(重量平均分子量28万)100部を第1段押出機と第2段押出機とからなるタンデム型押出機(第1段押出機:50mm径スクリュー、 $L/D=28$ 、第2段押出機:65mm径スクリュー、 $L/D=28$)のホッパーより供給して押出し、次いでボタン5.0重量部を第1段押出機後半の注入口より供給、更にシクロヘキサン1.6重量部を発泡剤注入口とほとんど同じところにある別の注入口より供給し、第1段押出機及び第2段押出機でポリスチレンとボタン及びシクロヘキサンとを熔融混練した。この時の押出機の設定温度は押出機前半部で

240℃、ダイス部直前では150℃とした。

【0041】熔融混練した樹脂を、第2段押出機のダイヘッド(押出孔0.5mmφ×100個)を通して、60℃、10Kg/cm²で、分散剤として燐酸三カルシウム0.25重量%、界面活性剤としてジアルキルジフェニルスルホン酸ナトリウム8ppm(いずれも水+樹脂量に対して)を添加した加熱加圧水で満たされたカッターボックスの中に50Kg/Hrの割合(樹脂粒子/加熱加圧液比=1/500重量比)で押出し、直ちにカッターで水中カットし、1.0mmの発泡性樹脂粒子を得た。

【0042】生成した粒子は5m³/Hrの速度で加熱加圧水(60℃、10Kg/cm²)により攪拌機の付いた貯蔵容器へ移送される。加熱加圧液は容器の底部に設けられたフィルターにより樹脂粒子と分離され、循環使用される。樹脂粒子が压力容器内に一定量貯められた頃(樹脂粒子/加熱加圧液比=1/1重量比)を見計らい、系より切り離し、このスラリー(樹脂粒子と加熱加圧液の混合物)を15Kg/cm²へ昇圧後120℃に加熱して0.5時間攪拌処理した。この球状化処理の間カッティングボックス内で切断される粒子は、別の压力容器内に移送、貯蔵される。

【0043】上記球状化処理が完了してから、スラリーを加圧下(15Kg/cm²)40℃まで冷却して容器内を常圧に戻した後、粒子を取り出し、遠心分離機で脱水・乾燥し、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

【0044】こうして得られた粒子は、完全球状であり、ボタン含有量は4.5重量%、シクロヘキサンは1.5重量%であった。また、球状化処理中の樹脂粒子の凝集は全く発生しなかった。この樹脂粒子にステアリン酸亜鉛をコーティングした後、水蒸気で加熱し、かさ倍率60倍の予備発泡粒子とし、約一昼夜熱成後予備発泡粒子を密閉金型に充填し、水蒸気で加熱して熔融・圧着させ横290×長さ490×厚さ25(mm)の発泡成形体を得、この成形品の表面平滑性、発泡粒子の融着率等を測定した。発泡性ポリスチレン樹脂粒子、予備発泡粒子、成形品の性状を表に示す。

【0045】尚、性状は以下の方法で測定または評価した。

- ①発泡性粒子の平均粒子径 : 100個の発泡性粒子の粒子径をダイヤルゲージで測定し、その平均値を求めた。
- ②発泡性粒子の発泡剤及び発泡助剤の含有量 : ガスクロマトグラフィーで測定した。
- ③予備発泡粒子の発泡倍率 : ゲージ圧1Kg/cm²のスチームで加熱して嵩倍率約60倍の予備発泡粒子を得た。
- ④成形品外観 : 成形品表面の平滑性を目視により判定した。

【0046】

◎: 表面に凹凸、空隙全くなし。

○: 表面に若干の空隙が認められるものの実用上問題なし。

【0047】

△：表面に空隙目立つ。

×：表面の凹凸著しい。

⑤融着率

：発泡成形体（板状成形品）を中心部で折って破断し、この破断面にある粒子の全ての数と粒子内部で破断された数を計測し、以下の式で算出した。

【0048】

$$\frac{(\text{粒子内部で破断された数})}{(\text{破断面にある全ての粒子の数})} \times 100$$

⑥水漏れの有無

：箱型成形品（290×490×25mm）に水を張り1週間後に水漏れの有無を目視で判定した。

⑦球状化度

：発泡性樹脂粒子の形状を目視で判定した。

【0049】

○：球状

×：偏平状直方体

⑧粒子凝集の有無

：発泡性樹脂粒子の形状を目視で判定した。

【0050】実施例2

樹脂粒子の凝集を阻止するために、分散剤及び界面活性剤を系より切り離された球状化处理（工程3）用の貯蔵容器内に添加すること（熔融混練された樹脂を切断する工程2で用いる加熱加圧液中には添加しない）以外は、実施例1と同様の操作を行って、真球状の発泡性スチレン樹脂粒子を製造し、評価した。その結果を表1に示した。

【0051】実施例3

ブタン添加量を3.5重量%、分散剤及び界面活性剤を球状化处理用压力容器に添加、そして球状化处理温度・時間を120℃、1時間にしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、真球状の発泡性スチレン樹脂粒子を製造し、評価した。その結果を表1に示した。

【0052】実施例4

熱可塑性樹脂を透明・耐熱性樹脂であるスチレン-メタクリル酸共重合樹脂（メタクリル酸含有量10重量%）にし、樹脂粒子切断用の加熱加圧液の温度を80℃（工

程2）、そして球状化处理（工程3）を120℃、2時間で行うこと以外は、実施例2と同様の操作を行って、真球状の耐熱発泡性スチレン系樹脂粒子を製造し、評価した。その結果を表1に示した。

【0053】比較例1

貯蔵容器内での昇温並びに球状化处理（工程3）を行わないこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、発泡性スチレン樹脂粒子を製造し、評価した。その結果を表に示した。

【0054】比較例2

分散剤及び界面活性剤を添加しないで、球状化处理（工程3）を120℃で2時間行うこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、発泡性スチレン樹脂粒子を製造しようとしたが、粒子が互いに凝集し、製品が得られなかった。

【0055】

【表1】

表 1

	実 施 例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
ポリスチレン樹脂量	100	100	100		100	100
SMAA樹脂量				100		
アタン添加量 %	5.0	5.0	3.5	5.0	5.0	5.0
シロキシノ添加量 %	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
磷酸三カルシウム 切断 %	0.25	0	0	0	0	0
” 球状化 %	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0
界面活性剤 切断 ppm	8	0	0	0	0	0
” 球状化ppm	8	8	8	8	0	0
液温 粒子切断 ℃	60	60	60	80	60	60
” 球状化 ℃	120	120	120	120	—	120
球状化処理時間 Hr	0.5	0.5	1.0	2.0	—	1.0
樹脂中のアタン量 %	4.5	4.5	3.0	4.5	4.5	凝集
発泡倍率 倍	60	60	45	60	60	
内部融着度 %	95	95	95	95	85	
水漏れの有無	なし	なし	なし	なし	あり	
成形品外観	◎	◎	◎	◎	～△	
粒子凝集の有無	なし	なし	なし	なし	なし	
球状化度	球	球	球	球	扁平	
粒子径 mm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	

(表1中、界面活性剤はドデシルジフェニールジメチルシロキシカルボン酸ナトリウムであり、SMAA樹脂は、スチレン-メタクリル酸共重合樹脂である。)

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、生産性に優れる溶融押出カット法を用いながらも真球状の発泡性熱可塑性樹脂粒子が得られる。

【0057】それ故、本発明で得られる発泡性熱可塑性樹脂粒子を用いて得られる発泡成形体は、表面平滑性や融着性等の品質特性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子を連続的に製造するための工程を示す工程図である。

- 1：熱可塑性樹脂供給口（ホッパー）、
- 2：押出機（第1）
- 3：発泡剤供給ライン
- 4：発泡助剤供給ライン
- 5：連結管
- 6：押出機（第2）
- 7：ダイヘッド
- 8：カッターブレード

9：カッターボックス

10及び11：バルブ（循環液用管路）

12及び14：圧力調整用バルブ

13及び15：圧力抜き用バルブ

16：貯蔵容器（第1）

17及び19：攪拌機

18：貯蔵容器（第2）

20及び21：フィルター

22及び23：バルブ（循環液用管路）

24及び25：バルブ（発泡性樹脂粒子排出ライン）

26：発泡性熱可塑性樹脂粒子サンプル取り出し容器

27：フィルター

28：常圧循環液容器

29：加圧ポンプ

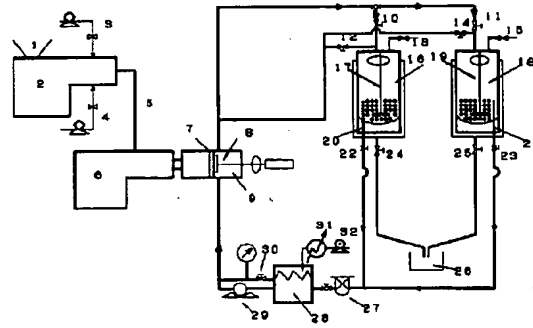
30：圧力調整用液戻し用バルブ・ライン、

31：熱交換器

32：加熱液供給用ポンプ

【図1】

第 1 図



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B 2 9 K 105:04

C 0 8 L 25:06

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

(19) [Issued Country] Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Application (A)

(11) [Laid-Open No.] Japanese Patent Application Laid-Open No. Hei 9-221562
(43) Published date: August 26, 1997

(51) Int. Cl.⁶

[FI]

C08J 9/16 CET

C08J 9/16 CET

B29B 9/06 CET

B29B 9/06 CET

C08J 9/14 CET

C08J 9/14 CET

9/22 CET

9/22 CET

// B29K 25:00

[Request for examination] Not requested [Number of Claims] 10

[Application Form] OL [Number of Pages] 9

(21) [Application No.]

Japanese Patent Application Hei 8-29258

(22) [Filing Date]

February 16, 1996 (Heisei 8)

(71) [Applicant]

[Identification No.]

000002886

[Name]

Dainippon Ink & Chemical Industry Inc.

[Address]

3-35-58, Sakashita, Itabashi-ku
Tokyo

(72) [Inventor]

Hidenori TAKENAKA

2-21-101 Nirenokidai

3273, Asahigacho, Mikawa-ku

Chiba-shi, Chiba-ken

(72) [Inventor]

Fumihiko MORIMOTO

Chiba A-703, 1 Moacrest, Moacrest

445, Sakuraki-cho, Wakaba-ku

Chiba-shi, Chiba-ken

(72) [Inventor]

Kensaku MATSUO

324-45, Nitona-cho, Chuo-ku

Chiba-shi, Chiba-ken

(74) Agent

Katsutori TAKAHASHI, Attorney

(54) Title of the Invention

PRODUCTION OF EXPANDABLE THERMO-PLASTIC RESIN PARTICLES

(57) [Abstract]

[Subject]

To obtain exactly spherical expandable resin particles in a melt extrusion cutting method excellent in productivity.

[Resolution Means]

A thermo-plastic resin represented by polystyrene and a blowing agent are melt kneaded in an extruder, then extruded into a heated pressurized fluid from a die, instantaneously cut off and granulated, and subsequently heat-treated in the presence of a dispersant or a surfactant.

[Claims]

[Claim 1]

A production method of expandable thermo-plastic resin particles characterized by the fact that a thermo-plastic resin (A) and a blowing agent (B) are melt kneaded (process 1), extruded from the extrusion holes of a die head into a heated pressurized fluid that is heated and pressurized to a temperature and a pressure at which the melt blend of the thermo-plastic resin (A) and the blowing agent (B) does not foam and instantaneously cut off (process 2), further heated (process 3) and then cooled, depressurized and withdrawn (process 4).

[Claim 2]

The production method according to Claim 1 wherein the thermo-plastic resin (A) and the blowing agent (B) are introduced into an extruder and melt kneaded by a system comprising the extruder, a pressure-resistant vessel having a cutter arranged so as to cut the resin extruded from the die head of the extruder and filled up with the heated pressurized fluid and a storage vessel installed with a heating/cooling jacket and arranged with pipes so that the heated pressurized fluid can recycle between the pressure-resistant vessel and the storage vessel (process 1), next the blend is extruded from the extrusion holes of the die head into the pressure-resistant vessel filled up with the heated pressurized fluid, cut off inside the vessel to make resin particles (process 2), which are then are transferred to the storage vessel installed with the heating/cooling jacket while the heated pressurized fluid is recycled between the pressure-resistant vessel and the storage vessel via the pipes; after-ward the obtained particles are further heated in the presence of a dispersant or a surfactant (process 3), subsequently cooled to a temperature at which the particles do not foam at normal pressure, the pressure is returned to normal pressure and then the particles are withdrawn (process 4).

[Claim 3]

The production method according to Claim 2 wherein the resin particles are transferred to the storage vessel, the dispersant or the surfactant is introduced into the storage vessel and then heated in the process 3.

[Claim 4]

The production method according to Claim 1, 2 or 3 wherein the heated pressurized fluid in the process 2 is pressurized to 2 to 20 kg/cm².

[Claim 5]

The production method according to Claim 1, 2, 3 or 4 wherein the heated pressurized fluid in the process 2 is heated to 40 ~ 100°C.

[Claim 6]

The production method according to any of Claims 1 ~ 5 wherein the particles are heated to 90 ~ 130°C and kept as they are to spherulitize in the process 3.

[Claim 7]

The production method according to Claim 6 wherein the heating and retention in the process 3 are conducted under a pressure condition of 2 ~ 30 kg/cm².

[Claim 8]

The production method according to any of Claims 1 ~ 7 wherein the melt kneading of the thermo-plastic resin (A) and the blowing agent (B) in the process 1 is conducted within a temperature range of 130 ~ 300°C.

[Claim 9]

The production method according to any of Claims 1 ~ 8 wherein the cooling in the process 4 is conducted from a temperature of the heated pressurized fluid inside the storage vessel in the process 3 to a temperature that is below a temperature at which the expandable thermo-plastic resin particles do not foam at normal pressure and is a temperature below 40°C.

[Claim 10]

The production method according to any of Claims 1 ~ 9 wherein the thermo-plastic resin (A) is an aromatic vinyl resin.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Technical field of the invention]

The present invention relates to a production method of expandable thermo-plastic resin particles useful for purposes of various package containers, damping materials and adiabatic materials.

[0002]

[Prior art]

As a method for obtaining foam molded objects of thermo-plastic resins, for example, a

method wherein 1 ~ 20 wt% of a volatile blowing agent is impregnated into thermo-plastic resin particles obtained by suspension polymerization to make expandable thermo-plastic resin particles, such expandable thermo-plastic resin particles are heated above the softening point with steam to make preliminary foamed resin particles, then these preliminary foamed resin particles are packed into a closed-type metal die whose inside may be heated with steam, etc. from small holes or slits, heated with steam, etc., the preliminary foamed resin particles are melted and fused with each other to make a foam thermo-plastic resin molded object (referred to foam molded object hereafter) like the above closed-type metal die has been generally carried out before. However, in the suspension polymerization making the expandable resin particles supplied for this in-mold foam molding, resin particles with uniform particle diameter were not obtained, a particle size adjustment by sieving was essential, thus there was such a problem that the production of products, in which additives retarding the dispersion stability in water were used, was much restricted and extremely difficult and there was also such a problem that the regeneration of foam molded objects and recovered expandable thermo-plastic resin particles, etc. that did not reach quality specification was impossible.

[0003] Accordingly, for example, a so-called melt-extrusion cutting method wherein a thermo-plastic resin and a foaming agent are melt kneaded in an extruder, extruded into a heated pressurized fluid and cut off in the fluid for foam prevention has been proposed in place of thermo-plastic resin particles made by the above suspension polymerization.

[0004]

[Problems to be Solved by Invention]

This method not only enables producing expandable resin particles from a raw material resin at a stroke, but also enables continuous production and thus is remarkably excellent in productivity, but it has the problem that the formation of particles is based on mechanical cutting with a cutting edge, therefore exactly spherical particles cannot be obtained because cutting traces remain or bulging due to non-uniform extrusion and die swell, etc.. If such particles are expanded, the degree of deformation is further enlarged, finally, there was the problem that not only the smoothness reduces and the appearance deteriorates at the surface of a foam molded product but, in turn, these cause surface gaps, the strength lowers, and water leakage occurs in case of a container for fresh fish transported while immersing in ice water.

[0005] The problem overcome by the present invention consists in providing a production

method of exactly spherical expandable thermo-plastic resin particles for obtaining a foam molded object having excellent quality characteristics such as surface smoothness and fusibility, etc. in the melt extrusion cutting method having satisfactory productivity.

[0006]

[Problem resolution means]

The inventors repeated earnest studies that should solve the above problems, and consequently discovered that if a blow agent is melt kneaded into a thermo-plastic resin, then extruded into a heated pressurized fluid under a temperatures and a pressure at which the particles do not foam, is instantaneously cut off, the obtained resin particles are further heated in a heated pressurized fluid containing a dispersant or a surfactant for preventing the agglomeration of resin particles, then cooled, depressurized and withdrawn, uniform preliminary foamed particles and a foam molded object excellent in quality characteristics such as surface smoothness and fusibility, etc. are obtained, thus came to accomplish the present invention.

[0007] Namely, the present invention relates to a production method of expandable thermo-plastic resin particles wherein a thermo-plastic resin (A) and a blowing agent (B) are melt kneaded (process 1), extruded from extrusion holes of a die head into a heated pressurized fluid that is heated and pressurized to a temperature and a pressure at which the melt blend of the thermo-plastic resin (A) and the blowing agent (B) do not foam and instantaneously cut off (process 2), further heated (process 3) and then cooled, depressurized and withdrawn (process 4).

[0008] Thermo-plastic resins (A) used in the present invention are not specially limited and may be resins that can be expanded by a blowing agent, for example, aromatic vinyl resins such as polystyrene, styrene-butadiene copolymer, impact polystyrene, styrene-(meth)acrylic acid copoly-mer, styrene-maleic anhydride copolymer, AS resin, ABS resin, etc.; vinyl chloride resins such as vinyl chloride resin, vinylidene chloride resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, etc.; olefin resins such as polyethylene, polypropylene, etc.; acrylic resins such as polymethyl (meth)acrylate, polyethyl (meth)acrylate, methyl methacrylate-styrene copolymer, etc.; polyester resins such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc.; amide resins such as polycaprolactam, hexamethylene adipamide resin, etc.; polyurethanes, polycarbonates, polyether-imides, polyphenyl-ene ethers, etc. or their mixtures are listed, aromatic vinyl resins, olefin

resins are more preferable and aromatic resins are especially preferable among them.

[0009] As blowing agents (B) used in the present invention, for example, aliphatic hydrocarbon blowing agents, halogenated hydrocarbon blowing agents, etc. are listed, and those having a boiling point of 95°C or below under ordinary atmospheric pressure are preferable.

[0010] As the above aliphatic hydrocarbon blowing agents, for example, ethane, propane, n-butane, isobutylene, n-pentane, isopentane, neopentane, cycloheptane, hexane, cyclohexane, petroleum ether, etc. are listed; as the halogenated hydrocarbon blowing agents, for example, methyl chloride, ethyl chloride, dichloroethane, chloroform, fluoromethane, difluoromethane, trifluoromethane, difluoroethane, trifluoroethane, fluorochloromethane, fluorochloroethane, dichlorodifluoromethane, etc. or their mixtures are listed. C₃ ~ C₆ aliphatic hydrocarbons, especially n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane, are preferable from viewpoints of proper boiling point, excellent foamability and also excellent micro-dispersibility.

[0011] The amount of blowing agent (B) is not specially restricted, but it is commonly 20 pt (abbreviation of "weight by part") to 100 pt of thermo-plastic resins, and 2 to 10 pt is preferable from viewpoints of no agglomeration of particles and easily available uniform cell diameter.

[0012] When propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane or cyclohexane, etc. in the above blowing agents (B) are used separately or by combinations, organic solvents for dissolving thermo-plastic resin particles in blowing agent impregnation, so-called foaming aids, are preferably used together. As examples of such foaming aids, well-known conventional solvents like aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, etc.; halogenated hydrocarbons such as ethylene dichloride, trichloroethylene, tetrachloroethylene, etc.; esters such as ethyl acetate, butyl acetate, etc. may be listed.

[0013] Among the solvents, toluene and ethylbenzene are preferable from viewpoints of excellent compatibility with the thermo-plastic resin particles (A) and the blowing agent (B), good efficiency of blowing agent and incorporation into the thermo-plastic resin particles.

[0014] Usually, the amount of such foaming aids is preferably within a range of 0.1 ~ 2 wt% to 100 pt of thermo-plastic resin.

[0015] In the production method of present invention, the objective expandable thermo-plastic resin particles are produced by passing through the following processes. Namely, the objective

expandable thermo-plastic resin particles are produced by (1) a thermo-plastic resin (A) and a blowing agent (B) are melt kneaded (process 1), (2) extruded from extrusion holes of a die head into a heated pressurized fluid that is heated and pressurized to a temperature and a pressure at which the melt blend of the thermo-plastic resin (A) and the blowing agent (B) do not foam and instantaneously cut off (process 2), (3) further heated (process 3), then (4) cooled, depressurized and withdrawn (process 4).

[0016] More specifically, the method which passes through (1) the thermo-plastic resin (A) and the blowing agent (B) are introduced into an extruder and melt kneaded by a system comprising the extruder, a pressure-resistant vessel having a cutter arranged so as to cut the resin extruded from the die head of the extruder and filled up with a heated pressurized fluid and a storage vessel installed with a heating/cooling jacket and arranged with pipes so that the heated pressurized fluid can be recycled between the pressure-resistant vessel and the storage vessel (process 1); (2) the blend is extruded from the extrusion holes of the die head into the pressure-resistant vessel filled up with the heated pressurized fluid and cut off inside the vessel to make resin particles (process 2); (3) the resin particles are transferred to the storage vessel installed with the heating/cooling jacket while the heated pressurized fluid is recycled between the pressure-resistant vessel and the storage vessel via the pipes, afterward the obtained particles are further heated in the presence of a dispersant or a surfactant (process 3), and (4) the resin particles are cooled to a temperature at which the particles do not foam at normal pressure, the pressure is returned to normal pressure and then the particles are withdrawn (process 4) enables to continuously produce the objective expandable thermo-plastic resin particles and is preferable from the fact that the productivity is markedly improved.

[0017] The processes are described in detail hereafter. In the process 1, for example, a method wherein a thermo-plastic resin (A) and a blowing agent (B) are melt kneaded above the melting temperature of (A) by an extruder is cited as a method for melt kneading the thermo-plastic resin (A) and the blowing agent (B). Usually, extruders such as monoaxial extruder, biaxial extruder, tandem extruder, etc. are used as the extruder. As other extruders, a static mixer may also be used. As examples using the static mixer, a method wherein a melted thermo-plastic resin continuously obtained by a block or solution polymerization process is melt kneaded by removing unreacted monomers and solvents in a degassing tank after the end of polymerization and mixing a blowing agent with various additives by a static mixer attached via gear pumps is cited.

[0018] The introduction period of blowing agent (B) is not specially restricted, when the thermo-plastic resin is semi-melted or melted, the resin is preferably pressed, e.g., from the midway portion of extruder or from its inlet portion when the static mixer is used. The temperature of melt kneading may be such a temperature for melting thermo-plastic resin particles (A) and is not specially restricted, but a temperature range of 130 to 300°C is preferable from a viewpoint of more uniform mixing of the blowing agent (B).

[0019] Next, as the process 2, the melt knead of the thermo-plastic resin particles (A) and the blowing agent (B) are extruded from extrusion holes of a die head installed at the front end of a melt kneader and then cut off to make particles. The die head used here is not specially restricted, for example, a die head having extrusion holes of 0.3 to 3 mm in diameter, preferably 0.5 to 1.5 mm is cited. A cutting unit after extrusion is not specially restricted, for example, a cutting unit comprising a storage vessel and a pressure-resistant vessel with an inlet port and a discharge port capable of recycling a heated pressurized fluid filled inside it (referred to 「cutting box」 hereafter) and fixed to the die head so that the blowing agent-containing thermo-plastic resin extruded from the die head can be immediately cut off by a cutter is cited.

[0020] The heated pressurized fluid may be a fluid that can be pressurized to a pressure capable of preventing the foaming of above particles and is not specially restricted, for example, water, glycol, ethylene glycol, a mixture of water and ethylene glycol, etc. are listed. Heated pressurized water is preferable among them from viewpoints of easy control of temperature of the heated pressurized fluid and insolubility for the resins.

[0021] The temperature condition of a heated pressurized fluid used here is not specially restricted and may be a temperature range in which a melted resin is heated to an extent that it can be extruded from the die and granulated by cutting, specifically, it is preferably a range of 40 ~ 100°C. More specifically, for example, the temperature for granulating in heated pressurized fluid is preferably a range of 50 ~ 85°C in case the thermo-plastic resin (A) is a styrene resin and the blowing agent (B) is butane (including various isomers of n-butane) or pentane (including various isomers of n-pentane).

[0022] The pressure condition of heated pressurized fluid is not specially restricted and may be a pressure at which the expandable thermo-plastic resin particles do not foam at a fluid temperature in

the above-mentioned cutting box, i.e., a pressure above the saturated vapor pressure of the blow agent at the common temperature of heated pressurized fluid, more specifically, it is preferably 2 ~ 20 kg/cm² in case the heated pressurized fluid is filled up in the cutting box.

[0023] The process 3 is a process for exactly spherulitizing the thermo-plastic resin particles obtained in the process 2, at this time, the resin particles obtained by cutting are heated in pipes or the storage vessel while agitating, but the particles are preferably transferred into the storage vessel and then heat-treated from a viewpoint of uniformity of shape. In the heat treatment of the heated pressurized fluid of process 3, as already described, a dispersant or a surfactant is used to prevent the agglomeration of particles, it may exist inside the cutting box beforehand in the process 2, but it is preferable that the resin particles obtained in the process 2 are transferred to the storage vessel and then the dispersant or surfactant is added into the vessel by pressing and subsequently heated.

[0024] The dispersants are not specially restricted, for example, partially saponified polyvinyl alcohol, salts of polyacrylic acid, polyvinylpyrrolidone, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, etc. are listed as organic compounds; phosphates, carbonates, sulfates of calcium, magnesium, barium, etc. and magnesium oxide or bentonite, etc. are listed as inorganic compounds. The following surfactants are generally used together for the compounds, but they may also not be added if no agglomeration occurs.

[0025] The surfactants are not specially restricted here, for example, sodium alkyl benzene sulfonate, sodium C₆ ~ C₁₂ α-olefin sulfonate, sodium oleate or sodium laurate, etc. are listed.

[0026] A pH regulating agent and an electrolyte may also be used for preventing the agglomeration of resin particles and stabilizing the dispersion in the process 3, for example, caustic soda, sodium chloride, sodium sulfate, etc. are listed. They may be used together with the above-mentioned dispersants.

[0027] The heated pressurized fluid containing resin particles is further heated in the process 3 in a state that the dispersant or surfactant is added, and an optimum value of temperature condition may be properly decided according to the softening temperature and the melting viscosity of the resin containing the blowing agent and various additives. A higher temperature is desirable in order to complete the spherulitization and shorten the treatment time, but a treatment at a temperature beyond fitness easily causes the agglomeration of particles. When these various effects and restrictions are

considered, a range of 90 ~ 130°C is preferable. The fluid pressure condition of the heated pressurized fluid may be a pressure at which the expandable thermo-plastic resin particles do not foam in the spherulitization treatment, for example, it is preferably 2 ~ 30 kg/cm². Under such a condition, a time taken in the spherulitization treatment to keep the temperature after heating changes with the softening temperature of expandable thermo-plastic resin particles, the temperature of heated pressurized fluid and then the effects of agitation, and it is preferably 5 ~ 300 min after heating.

[0028] The existence ratio of resin particles and heated pressurized fluid in the above process 2 and process 3 is not specially restricted, in the process 2, an excess of the heated pressurized fluid over the expandable resin particles, more specifically, a range of expandable resin particles/heated pressurized fluid (weight ratio) = 1/50 ~ 1/300 is preferable in agglomeration prevention of particles and safety at the time of transferring the particles in pipes; on the other hand, in the process 3, the resin particles and the fluid are separated before transferring to the storage vessel, for example, the concentration of resin particles is increased in a range of expandable resin particles/heated pressurized fluid = 1/1 ~ 1/3 (weight ratio), but it is preferable in treatment of a waste containing the dispersant and heating/cooling rate of a slurry (a mixture of resin particles/heated and pressurized fluid). Then, it is preferable in production efficiency that the separated residual heated pressurized fluid is returned to the cutting box and recycled from a viewpoint of making a continuous production possible.

[0029] Successively, in the process 4, the heated pressurized fluid containing the expandable thermo-plastic resin particles ended with the treatment in the process 3 are removed from the system and cooled under pressure batch-wise or continuously until a temperature at which they do not foam at normal temperature. This [temperature at which they do not foam at normal temperature] is not specially restricted, but 30°C becomes one standard. After the cooling is ended, the pressure in system is returned to normal pressure, the expandable thermo-plastic resin particles are withdrawn from the system and the series of production operations are finished. Here, it is also preferable that the fluid separated from the expandable resin particles is recycled to the cutting box again and reused.

[0030] In the production method of present invention described in detail above, an example of the series of production processes is described based on a process drawing shown in Fig. 1. In a tandem extruder composed of two extruders connected with a connecting pipe 5, a thermo-plastic resin component is fed to a hopper 1 of the first extruder 2 and a blowing agent is pressed in by pumps

from lines 3 and 4 by estimating that the resin is melted by screw and fully melt kneaded by the screws with a structure of good blendability (process 1), next the melted resin kneaded with the blowing agent is moved to the second extruder 6 through the connecting pipe 5, cooled to an optimum temperature and extruded from a die head 7 with numerous small holes while continuing the kneading of blowing agent.

[0031] The extruded resin is cut off by a cutting blade 8 that rotates at a high speed in a cutting box 9 closely adhered to the die head 7 to make spherical particles, then transferred to a first storage vessel 16 (or a second storage vessel 18) mounted with an agitator 17 (or 19) and a jacket for temperature control in the form of a slurry with excessive heated pressurized fluid (resin particles/ fluid = 1/50 ~ 300).

[0032] A filter 20 (or 21) is mounted at the bottom of this first storage vessel 16 (or second storage vessel 18), the resin particles and the heated pressurized fluid are separated here (process 2). The resin particles containing the blowing agent are reserved in the storage vessel 16.

[0033] On the other hand, the fine resin particles passing through the filter 20 (or 21) in the storage vessel 16 (or 18) are further removed by a filter 27 via a valve 22 (or 23), then entered into a normal-pressure recycling vessel 28 to return to normal pressure. This normal pressure fluid is delivered by a pump 32, temperature controlled with a heating fluid passing through a heat exchanger 31, pressurized by a pressure pump 29, fed to the cutting box 9 and recycled. A fine adjustment of pressure is conducted by not only the pressure pump 29 but also a fluid return pump-line 30 for pressure adjustment.

[0034] The resin particles stored in the storage vessel 16 (or 18) keeps a pressure by closing a valve 10 and the valve 22 [at this time, a pressure-adjusting valve 12 (or 14) is opened to keep the pressure], separated from the recycled heated pressurized fluid, then a dispersant and a surfactant is pressed in and heated to a set temperature, subsequently kept for a prescribed time to apply a spherulitization treatment. After the treatment, the resin particles are slowly cooled with warm water, cooling water or chilling water passed in the jacket.

[0035] Next, a pressure release valve 13 (or 15) is opened [at this time, a valve 12 (or 14) is closed) at a time that the resin particles containing the blowing agent are cooled to a temperature at which they do not foam at normal pressure to return the pressure in the pressure vessels to normal

pressure, and then a prescribed temperature is set up to enter a maturing process.

[0036] After the maturing treatment at a prescribed temperature and time is finished, a resin particle discharge valve 24 (or 25) is opened, and the mixture of resin particles and fluid is sampled and discharged to a vessel 26 under normal pressure. 「The evacuated pressure vessel 16 (or 18) is filled up with warm water, pressurized to a prescribed pressure and comes into a waiting state.」 Subsequently, objective expandable thermo-plastic resin particles are obtained by drying.

[0037] The exactly spherical expandable thermo-plastic resin particles thus obtained may also be coated with well-known various modifiers such as anti-blocking agent in the preliminary foaming at the surface of resin particles, well-known various modifiers such as molding cycle improver, antistatic agent, etc. in molding.

[0038] The processes until a molded object is obtained from the exactly spherical expandable thermo-plastic resin particles obtained by the present invention may be a commonly conducted method and are not specially restricted, for example, a method may be given wherein individual resin particles are fused and integrated to make a molded object by exposing the particles to a steam of 85 ~ 110°C and thermally expanding them to make a preliminary foamed particles at a bulking ratio of 5 ~ 100 times beforehand, exposing the preliminary foamed particles to atmosphere to penetrate air into the particles and remove moisture adhering to the particles, subsequently packing the preliminary foamed particles passing through this maturing process into a closed-type metal die provided with small holes or slits and further thermally expanding the particles again with steam. The molded object of preliminary foamed particles thus obtained has a good molding appearance, is excellent in product strength, and the expandable thermo-plastic resin particles being raw material may also be produced with good efficiency and favorably in economy.

[0039]

[Examples]

The present invention is specifically described by giving examples and comparative examples.

[0040] [Example 1]

100 pt of polystyrene (weight-average molecular weight 280,000) was fed from a hopper of a tandem extruder composed of a first-stage extruder and a second-stage extruder (first-stage

extruder: 50 mm-diameter screw, $L/D = 28$, and second-stage extruder: 65 mm-diameter screw, $L/D = 28$) and extruded, subsequently 5.0 pt of butane was fed from an injection port in the second half part of the first-stage extruder and 1.6 pt of cyclohexane was further fed from another injection port in nearly the same place as the injection port of blowing agent, then polystyrene, butane and cyclohexane were melt kneaded by the first-stage extruder and the second-stage extruder. The set temperatures of extruders at this time were 240°C in the first half of the extruders and 150°C just before the die.

[0041] The melt-kneaded was extruded at 60°C and 10 kg/cm^2 at a ratio of 50 kg/hr (resin particles/heated pressurized fluid = 1/500 in weight ratio) into a cutting box which was filled up with a heated pressurized water added with 0.25 wt% of tricalcium phosphate as a dispersant and 8 ppm of sodium dialkyldiphenyl sulfonate as a surfactant (to water + resin for the both) by a die head (extrusion holes $0.5\text{ mm}\phi \times 100$) of the second-stage extruder and immediately cut into water to give 1.0 mm expandable resin particles.

[0042] The produced particles were transferred to the storage vessel attached with an agitator by heated pressurized water (60°C , 10 kg/cm^2) at a rate of $5\text{ m}^3/\text{hr}$. The heated pressurized fluid was separated from the resin particles by a filter provided at the bottom of vessel and recycled. When a given quantity of the resin particles (resin particles/heated pressurized fluid ration = 1/1 by weight ratio) were stored in the pressure vessels, removed from the system by estimating that a given quantity of resin particles was stored in the pressure vessel, this slurry (a mixture of resin particles and heated pressurized fluid) was pressurized up to 15 kg/cm^2 , heated to 120°C , then agitated and treated for 0.5 hr. The particles cut off in the cutting box was transferred into another pressure vessel and stored during this spherulitization treatment.

[0043] After the spherulitization treatment was finished, the slurry was cooled to 40°C under pressure (15 kg/cm^2) and the inside of vessel was returned to normal pressure, then the particles were withdrawn, dehydrated and dried by a centrifugal separator to give expandable polystyrene resin particles.

[0044] The particles thus obtained were perfectly spherical, the butane content was 4.5 wt% and the cyclohexane content was 1.5 wt%. There was no any agglomeration of resin particles during the spherulitization treatment. Zinc stearate was coated on these resin particles, then heated with

steam to make preliminary expanded particles with a bulking ratio of 60, matured for about one week, then packed into a closed-type metal die, heated with steam, melted and pressed to give a foam molded object of 290 mm in width, 490 mm in length and 25 mm in thickness, the surface smooth-ness of this molded object and the fusion percentage of expanded particles, etc. were measured. Properties of the expandable polystyrene resin particles, preliminary foamed particles and molded objects are shown in a table.

[0045] Moreover, the properties were measured or estimated by the following methods.

- (i) Mean particle diameter of expandable particles: Particle diameters of 100 expandable particles were measured with a dial gage and their mean value was found.
- (ii) Contents of blowing agent and foaming aid of expandable particles: measured by gas chromatography.
- (iii) The expansion ratio of preliminary foamed particles: Preliminary foamed particles with an expansion ratio of about 60 were obtained by heating with a steam of 1 kg/cm² gage.
- (iv) Appearance of molded objects: the smoothness of surface of molded objects was determined by visual observation.

[0046] ●: no any irregularities and air gaps at surface

○: some air gaps found at surface but no practical problem

[0047] △: striking air gaps at surface. ×: remarkable irregularities of surface.

- (v) Fusibility: foam molded object (plate molded object) was bent and broken at center, the number of all particles in this broken-out section and the number of particles broken inside particles were measured and calculated by the following expression.

[0048]

(number of inside broken particles/number of all particles in this broken-out section) × 100

- (vi) Existence of water leakage: Water was filled in a box molded object and the existence of water leak-age after one weak was determined by visual observation.
- (vii) Degree of spherulitization: The shape of expandable resin particles was determined by visual observation.

[0049] ○: sphere ×: flat rectangular parallelopiped

(viii) Existence of particle agglomeration: The shape of expandable resin particles was determined by visual observation.

[0050] [Example 2] The same operations as Example 1 were performed except that a dispersant and a surfactant were added into the storage vessel for spherulitization treatment (process 3) separated from the system (they were not added into the heated pressurized fluid used in the process 2 where the melt kneaded resin is cut off), and the exactly spherical expandable styrene resin particles were produced and estimated. The result is shown in Table 1.

[0051] [Example 3] The same operations as Example 1 were performed except that the butane amount was 3.5 wt%, a dispersant and a surfactant were added into the pressure vessel for spherulitization treatment, and then the temperature and time of spherulitization treatment were 120°C, 1 hr, and the exactly spherical expandable styrene resin particles were produced and estimated. The result is shown in Table 1.

[0052] [Example 4] The same operations as Example 2 were performed except that the thermo-plastic resin was a styrene-methacrylic acid copolymer resin (methacrylic acid content 10 wt%) being a transparent heat-resistant resin, the temperature of heated pressurized fluid for cutting resin particles was 80°C (process 2) and then the spherulitization treatment (process 3) was conducted at 120°C for 2 hr, and the exactly spherical expandable styrene resin particles were produced and estimated. The result is shown in Table 1.

[0053] [Comparative example 1] The same operations as Example 1 were performed except that the heating in the storage vessel and the spherulitization treatment (process 3) were conducted, and the exactly spherical expandable styrene resin particles were produced and estimated. The result is shown in Table 1.

[0054] [Comparative example 2] The same operations as Example 1 were performed except that the dispersant and the surfactant were not added and the spherulitization treatment (process 3) was conducted at 120°C for 2 hr, expandable styrene resin particles were produced, but the particles agglomerate with each other and a product was not obtained.

[0055] [Table 1]

Table 1

	Example				Comparative Example	
	1	2	3	4	1	2
Amount of polystyrene resin	100	100	100		100	100
Amount of SMAA resin				100		
Amount of butane %	5.0	5.0	3.5	5.0	5.0	5.0
Amount of cyclohexane %	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Tricalcium phosphate						
Cut-off %	0.25	0	0	0	0	0
Spherulitization %	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0
Surfactant						
Cut-off ppm	8	0	0	8	0	0
Spherulitization ppm	8	8	8	8	0	0
Fluid temperature						
Particle cut-off °C	60	60	60	80	60	60
Spherulitization °C	120	120	120	120	-	120
Spherulitization time hr	0.5	0.5	1.0	2.0	-	1.0
Butane amount in resin %	4.5	4.5	3.0	4.5	4.5	
Expansion ratio fold	60	60	45	60	60	
Degree of internal fusion %	95	95	95	95	85	
Existence of water leakage	no	no	no	no	yes	
Appearance of molded object	●	●	●	●	~Δ	
Existence of particle agglomeration	no	no	no	no	no	yes
Degree of spherulitization	sphere	sphere	sphere	sphere	flat	
Particle diameter mm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	

(in Table 1, the surfactant is sodium dodecyl diphenyl ether sulfonate, and SMAA resin is a styrene-methacrylic acid copolymer resin).

[0056]

[Effect of the invention] According to the present invention, exactly spherical expandable thermo-plastic resin particles are also obtained while using the melt-extrusion cutting method excellent in productivity.

[0057] Therefore, a foam molded object obtained by using the expandable thermo-plastic resin particles obtained by the present invention is excellent in quality characteristics such as surface smoothness and fusibility, etc.

[Brief description of the drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a process drawing showing processes for continuously producing the expandable styrene resin particles of present invention.

- 1: thermo-plastic resin feed port (hopper)
- 2: extruder (first)
- 3: blowing agent feed line
- 4: foaming aid feed line
- 5: connecting pipe
- 6: extruder (second)
- 7: die head
- 8: cutter blade
- 9: cutting box
- 10 and 11: valves (pipes for recycle fluid)
- 12 and 14: valves for pressure adjustment
- 13 and 15: pressure release valves
- 16: storage vessel (first)
- 17 and 19: agitators
- 18: storage vessel (second)
- 20 and 21: filters
- 22 and 23: valves (pipes for recycle fluid)
- 24 and 25: valves (discharge lines for expandable resin particles)
- 26: sampling container of expandable resin particles
- 27: filter
- 28: normal pressure recycle container

- 29: pressure pump
- 30: fluid return valve-line for pressure adjustment
- 31: heat exchanger
- 32: heating fluid feed pump

[Fig. 1] Fig. 1 is a process drawing showing processes for continuously producing the expandable styrene resin particles of present invention.

Fig. 1
(p11, middle)